



© ЗАО "ВНИИДРЕВ"

Вестник ВНИИДРЕВ

Выпуск 5 (16) за 2015 год

Уважаемые коллеги!

«Вестник ВНИИДРЕВ» предлагает Вашему вниманию материалы 18-ой научно-практической конференции «Древесные плиты: теория и практика», прошедшей 18-19 марта с г. Санкт-Петербург

Обращаем Ваше внимание на то, что копирование содержимого материалов запрещено согласно условиям охраны авторских прав. Приобрести напечатанный полный сборник докладов Вы можете в ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский Государственный Лесотехнический Университет им. С.М. Кирова» на кафедре технологии древесных композиционных материалов и инженерной химии.

e-mail: wood-plast@mail.ru

Содержание

	Стр.
1. А.В. Шелоумов, А.А. Леонович. Термодинамические характеристики процесса синтеза амидофосфата КМ	2
2. В.В. Васильев, С.З. Хоссейни. Впитывание жидкостей поверхностью древесностружечных плит разной плотности	6
3. С.З. Хоссейни, А.В. Толочек, В.В. Васильев. Впитывание жидкостей поверхностью MDF	11

УДК 661.174:66.091.3:66.095.32:66-971.2

Термодинамические характеристики процесса синтеза амидофосфата КМ

*А.В. Шелумов, А.А. Леонович
(СПбГЛТУ им. С.М. Кирова)*

В связи с возрастающей потребностью в огнезащитных древесных композиционных материалах промышленность приступила к производству фосфоразотсодержащих антипиренов. Среди них наиболее эффективны огнезащитные средства класса аддуктов. К этой группе относится антипирен амидофосфат марки КМ (ТУ 2499-001-05091160–2012), который получают путем поликонденсации H_3PO_4 и $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в расплаве в присутствии никелевого катализатора с последующим охлаждением и растворением в воде [1]. Мольное соотношение $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и H_3PO_4 при синтезе амидофосфата КМ составляет $(1,5...2,5) : 1$, что соответствует атомному соотношению N/P от 3 до 5. В процессе синтеза по мере конденсации исходных компонентов повышается значение pH реакционной смеси, которое служит косвенной характеристикой степени конденсации продукта. Готовый продукт содержит $(80...85) \%$ основного вещества (амидофосфатного олигомера), а также остаточные исходные компоненты и побочные продукты (фосфаты аммония, NH_3). В зависимости от назначения, рецептуры и кислотности водный раствор указанной смеси определяется как антипирен амидофосфат КМ [2], акцептор формальдегида летавин [3], модификатор для MDF марки ЛШ [4] и др.

Технологический процесс синтеза амидофосфата включает несколько стадий, основными из которых являются:

- нагревание реакционной смеси до температуры начала реакции конденсации ($132 \text{ }^\circ\text{C}$);
- конденсация H_3PO_4 и $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ с образованием амидофосфатного олигомера при температуре $(132...150) \text{ }^\circ\text{C}$;
- охлаждение продукта синтеза до температуры растворения в воде $(60 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$.

Для разработки технологии получения амидофосфата КМ необходимо установить значение теплового эффекта для каждой из этих

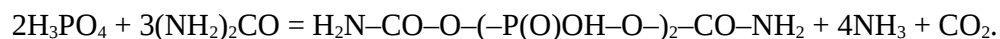
стадий. Определение количества теплоты, необходимого для нагревания реакционной смеси, даст возможность рассчитать расход и температуру подаваемого в рубашку греющего пара. В процессе конденсации исходных компонентов по причине экзотермического разогрева реакционной смеси ее температура поднимается выше $132 \text{ }^\circ\text{C}$, но не должна превышать $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Необходимость удерживать экзотермическую реакцию в указанных пределах усложняет управление процессом синтеза. Поэтому установление теплового эффекта реакции конденсации требуется для того, чтобы обеспечить строгое регулирование технологического процесса. Необходимость охлаждения продукта на завершающей стадии синтеза также должна учитываться количеством охлаждающей воды, подаваемой в рубашку реактора.

Строгий расчет тепловых эффектов процесса синтеза амидофосфата КМ невозможен из-за многочисленности происходящих реакций. Поэтому использовали полуэмпирический подход. Применяли H_3PO_4 (ГОСТ 6652–80), $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (ГОСТ 6691–77), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ГОСТ 3771–74), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (ГОСТ 3772–74) и 25 %-ный водный раствор NH_3 (ГОСТ 3760–79). Антипирен амидофосфат КМ получали путем конденсации 85 %-ной H_3PO_4 и $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ при мольном соотношении компонентов от $1 : 1,5$, что соответствует атомному соотношению N/P = 3. Выбор соотношения «рабочих» элементов КМ обусловлен максимальной огнезащитной эффективностью [5]. Для определения удельной теплоемкости синтезированного амидофосфата КМ проводили измерения температуры воды в водяной бане до и после охлаждения продукта синтеза с помощью ртутного термометра типа ТТ (ГОСТ 2823–73).

Тепловой эффект образования амидофосфата КМ $\Delta H_{\text{синт}}$ складывается из теплоты, необходимой для нагревания реакционной смеси до температуры начала реакции конденсации, $\Delta H_{\text{нагр}}$ и теплового эффекта собственно экзотермической реакции конденсации $\Delta H_{\text{реакц}}$:

$$\Delta H_{\text{синт}} = \Delta H_{\text{нагр}} + \Delta H_{\text{реакц}}.$$

Значение $\Delta H_{\text{синт}}$ для амидофосфата КМ рассчитывали как разность значений стандартной мольной энтальпии образования ΔH_f° продуктов и исходных компонентов химической реакции его получения [6]. Суммарное уравнение химической реакции первоначального образования амидофосфатного димера ($\text{MM} = 264 \text{ г}$) при синтезе в соответствии с [7] имеет следующий вид:



Значения ΔH_f для H_3PO_4 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, NH_3 и CO_2 приведены в табл. 1.

Значение ΔH_f для амидофосфатного димера находили как для органического соединения по методу Франклина [8] как сумму значений энергии образования ΔH его отдельных функциональных групп. Эти значения указаны в табл. 2.

Таблица 1 – Стандартная мольная энтальпия образования исходных компонентов и побочных продуктов синтеза амидофосфата КМ [9]

Вещество	ΔH_f , кДж/моль
H_3PO_4	- 1279,00
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	- 319,20
NH_3	- 46,16
CO_2	- 393,51

Таблица 2 – Энергия образования функциональных групп амидофосфатного димера [10]

Функциональная группа	ΔH , кДж/моль
$-\text{NH}_2$	+ 11,73
$=\text{C}=\text{O}$	- 132,40
$-\text{O}-$	- 13,97
$=\text{P}(\text{O})\text{OH}$	- 396,37

Энтальпия образования амидофосфатного димера составляет:

$$\Delta H_f = 2 \cdot 11,73 + 2 \cdot (-132,40) + 3 \cdot (-113,97) + 2 \cdot (-396,37) = -1375,99 \text{ (кДж/моль)}.$$

Тогда полный тепловой эффект образования КМ составит:

$$\Delta H_{\text{синт}} = -1375,99 + 4 \cdot 46,16 + (-393,51) - 2 \cdot (-1279,00) - 3 \cdot (-319,20) = 1561,46 \text{ (кДж/моль)}.$$

Значение $\Delta H_{\text{реакц}}$ для амидофосфата КМ находили как сумму тепловых эффектов трех отдельных реакций (стадий синтеза) в соответствии со схемой его получения [7]:

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3,$$

где ΔH_1 , ΔH_2 и ΔH_3 – тепловые эффекты соответственно первой, второй и третьей стадий синтеза.

При определении ΔH стадий использовали значения энергии разрыва химической связи $E_{\text{св}}$ (табл. 3), исходя из равенства тепловых эффектов ее образования и разрушения [6]. На первой стадии синтеза амидофосфата КМ происходит взаимодействие $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ с H_3PO_4 с образованием однозамещенного фосфата карбамида и NH_3 , которое сопровождается разрывом связей $\text{C}-\text{NH}_2$ и $\text{O}-\text{H}$ и образованием связей $\text{C}(\text{O})-\text{O}$ и $\text{H}_2\text{N}-\text{H}$. На второй стадии синтеза $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ взаимодействует с однозамещенным фосфатом карбамида с образованием двузамещенного фосфата карбамида и NH_3 . При этом также разрываются связи $\text{C}-\text{NH}_2$ и $\text{O}-\text{H}$ и образуются связи $\text{C}(\text{O})-\text{O}$ и $\text{H}_2\text{N}-\text{H}$. На третьей стадии однозамещенный фосфат карбамида взаимодействует с двузамещенным фосфатом карбамида с образованием амидофосфатного димера, NH_3 и CO_2 . В данной реакции происходит разрыв связей $\text{O}-\text{H}$, $\text{C}-\text{NH}_2$ и $\text{P}-\text{O}$ и образование связей $\text{P}-\text{O}$, $\text{H}_2\text{N}-\text{H}$ и $\text{C}(\text{O})-\text{O}$.

Таблица 3 – Энергия химических связей в компонентах процесса синтеза амидофосфата КМ [9]

Химическая связь	$E_{\text{св}}$, кДж/моль
$\text{C}-\text{NH}_2$	338,0
$\text{C}(\text{O})-\text{O}$	532,2
$\text{H}_2\text{N}-\text{H}$	438,1
$\text{O}-\text{H}$	427,8
$\text{P}-\text{O}$	597,5

Тепловые эффекты трех стадий синтеза амидофосфата КМ с учетом стехиометрических коэффициентов составляют:

$$\Delta H_1 = 2 \cdot (338,0 + 427,8 - 532,2 - 438,1) = -409,0 \text{ (кДж/моль)};$$

$$\Delta H_2 = 338,0 + 427,8 - 532,2 - 438,1 = - 204,5 \text{ (кДж/моль);}$$

$$\Delta H_3 = 427,8 + 338,0 + 597,5 - 597,5 - 438,1 - 532,2 = - 204,5 \text{ (кДж/моль).}$$

Тогда тепловой эффект экзотермической реакции конденсации для амидофосфата КМ составит:

$$\Delta H_{\text{реакц}} = - 409,0 + (- 204,5) + (- 204,5) = - 818,0 \text{ (кДж/моль).}$$

Рассчитаем количество теплоты, необходимое для нагревания реакционной смеси до температуры начала реакции конденсации:

$$\Delta H_{\text{нагр}} = \Delta H_{\text{синт}} - \Delta H_{\text{реакц}} = + 1561,46 - (- 818,0) = + 2379,46 \text{ (кДж/моль).}$$

Для оценки тепловых эффектов процесса синтеза амидофосфата КМ необходимо определить теплоемкость как реакционной смеси, так и продукта синтеза. Удельную теплоемкость исходной реакционной смеси $C_{\text{реакц}}$ при синтезе амидофосфата КМ находили по принципу аддитивности [11] из удельных теплоемкостей компонентов синтеза (табл. 4).

Массовые доли H_3PO_4 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и H_2O в рецептуре реакционной смеси составляют соответственно 0,477; 0,438 и 0,084. Тогда удельная теплоемкость реакционной смеси при синтезе амидофосфата КМ составит:

$$C_{\text{реакц}} = 0,477 \cdot 1,083 + 0,438 \cdot 1,562 + 0,084 \cdot 4,18 = 1,552 \text{ [кДж/(кг·град)].}$$

Таблица 4 – Теплоемкость модельных соединений [9]

Вещество	ММ, г	Теплоемкость	
		молярная, Дж/(моль·град)	удельная, кДж/(кг·град)
H_3PO_4	98	106,10	1,083
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	60	93,72	1,562
H_2O	18	75,24	4,180
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	115	142,00	1,235
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	132	–	–

Удельную теплоемкость синтезированного амидофосфата КМ ($C_{\text{км}}$) определяли экспериментально путем измерения температуры охлаждающей воды в водяной бане. Масса продукта синтеза составляла 264,8 г, масса охлаждающей воды – 2000 г. При охлаждении амидофосфата КМ от 100 °С до 60 °С вода нагрелась от 14,4 °С до 18,8 °С. Тогда удельная теплоемкость амидофосфата КМ при содержании воды 8,4 % составит:

$$C_{\text{км}} = m_{\text{в}} \cdot C_{\text{в}} \cdot \Delta T_{\text{в}} / (m_{\text{км}} \cdot \Delta T_{\text{км}}) = 2 \cdot 4,18 \cdot 4,4 / (0,2648 \cdot 40) = 3,47 \text{ [кДж/(кг·град)].}$$

Различие значений $C_{\text{км}}$ и $C_{\text{реакц}}$ относится к образованию конденсированного олигомера.

Используя значение $C_{\text{км}}$, можно вывести расчетную зависимость удельной теплоемкости рабочего раствора амидофосфата КМ ($C_{\text{ркм}}$, кДж/(кг·град)) от его концентрации (с, %). В соответствии с принципом аддитивности значение $C_{\text{ркм}}$ может быть выражено следующим уравнением:

$$C_{\text{ркм}} = a \cdot C_{\text{км}} + (1 - a) \cdot C_{\text{в}},$$

где a – массовая доля сухого КМ в растворе.

Преобразуя это выражение и подставляя значения $C_{\text{км}}$ и $C_{\text{в}}$, получили эмпирическое уравнение вида:

$$C_{\text{ркм}} = 4,18 - 0,71 \cdot c / 100.$$

Необходимо учитывать, что при получении амидофосфата КМ происходит множество различных химических реакций, а сам продукт синтеза является смесью промежуточных олигомерных соединений различной степени превращения [2]. Поэтому использованное в расчетах уравнение реакции образования амидофосфатного димера является лишь моделью и не может отражать всей сложности процесса синтеза амидофосфата КМ.

Полученные значения предназначены к использованию при расчете синтеза амидофосфата КМ до начала экзотермической реакции и последующего по завершении синтеза охлаждения продукта.

Выводы

1. Определены значения тепловых эффектов основных стадий процесса синтеза антипирена амидофосфата КМ с соотношением N/P = 3. Рассчитано количество теплоты, необходимое для нагревания реакционной смеси до температуры начала реакции конденсации исходных компонентов. Установлен тепловой эффект экзотермической реакции конденсации фосфорной кислоты и карбамида. Это необходимо для того, чтобы процесс синтеза амидофосфата КМ не перешел в неуправляемое состояние. Определено количество воды, необходимое для охлаждения единицы массы сухого амидофосфата КМ до температуры растворения в расчете на всю поверхность теплообмена.

2. Получено аналитическое выражение для расчета удельной теплоемкости рабочего раствора амидофосфата КМ в зависимости от его концентрации.

Литература:

1. Пат. 517491 Российская Федерация, МКИ⁶ В27 К3/52, В29 J5/00. Антипирен и способ его приготовления / А.А. Леонович. – № 2108036/30-15; Заявл. 21.02.75; Опубл. 05.03.93, Бюл. № 22.

2. Леонович А.А., Шелоумов А.В. Снижение пожарной опасности древесных материалов, изделий и строительных конструкций. – СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2002. – 59 с.

3. Пат. 2535737 Российская Федерация, МПК В27 N3/00. Применение летавина в качестве компонента древесных плит на основе амидоформальдегидного связующего / А.А. Леонович, Т.Н. Войтова, В.Г. Шпаковский. – № 2013113154/13; Заявл. 22.03.2013; Опубл. 20.12.2014, Бюл. № 35.

4. Леонович А.А., Шелоумов А.В., Долгих О.Л. Кислотно-основные свойства фосфорсодержащего акцептора формальдегида // Изв. СПбЛТА. – СПб.: СПбЛТА, 2009. – Вып. 188. – С. 260–267.

5. Шелоумов А.В. Снижение горючести древесных плит с использованием фосфоразотсодержащих аддуктов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – СПб.: СПбЛТА, 2001. – 19 с.

6. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов. – 4-е изд., исправл. – М.: Высш. шк., 2001. – 743 с.

7. Леонович А.А. Теория и практика изготовления огнезащитных древесных плит. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1978. – 176 с.

8. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – 2-е изд., исправл. и доп. – М.: Химия, 1975. – 536 с.

9. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник / Под общ. ред. В.А. Рабиновича. – 2-е изд., исправл. и доп. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.

10. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений: Пер. с англ. В.А. Левицкого и В.М. Сахарова. – М.: Мир, 1971. – 944 с.

11. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / Под ред. П.Г. Романкова. – 10-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987. – 576 с.

УДК 674.815-41

**Впитывание жидкостей поверхностью
древесностружечных плит разной плотности**

В.В. Васильев, С.З. Хоссейни
(СПбГЛТУ им. С.М. Кирова)

Жидкие отделочные материалы (грунтовка, краска, эмаль, клей) при нанесении на поверхность древесной плиты заполняют неровности ее поверхности и частично впитываются. Для сокращения расхода отделочных материалов целесообразно уменьшить впитываемость их древесной подложкой.

Впитывание или насыщение внутренних полостей капиллярно-пористого тела жидкостью происходит за счет капиллярных сил, сил внешнего давления и молекулярной диффузии [1]. В случае, когда к жидкости не прикладывается дополнительное давление, значительным процессом является капиллярное впитывание, скорость которого можно вычислить по преобразованному уравнению Пуазейля [2, с. 310...311]:

$$v = \frac{r\sigma \cos \theta}{4 \eta l},$$

- где v – скорость капиллярного впитывания;
- r – радиус капилляров;
- σ – поверхностное натяжение на границе жидкость-твердое тело;
- θ – краевой угол смачивания;
- η – вязкость жидкости;
- l – длина участка впитавшейся жидкости.

В соответствии с этим уравнением понизить скорость впитывания жидкости можно путем повышения ее вязкости, а также путем уменьшения радиуса капилляров, косинуса краевого угла смачивания и поверхностного натяжения. Три из этих параметров: вязкость, угол смачивания и поверхностное натяжение, полностью или частично определяются отделочной жидкостью, а четвертый, – радиус капилляров, – зависит только от свойств поверхности подложки.

Помимо капилляров жидкость заполняет и другие внутренние полости поверхности древесной плиты: поры древесины и межстружечные пространства. В совокупности с массой древесинного вещества, синтетического связующего и влаги они формируют плотность ДСП. Естественно, что с увеличением плотности плиты доля внутренних полостей снижается и, можно ожидать, что впитывание жидкости поверхностью плит будет уменьшаться.

Исследовали впитывающую способность поверхности ДСП плотностью (500...750) кг/м³. Для наружных слоев трехслойных плит использовали промышленную микростружку фракции 2/0 мм, для внутреннего слоя брали лабораторную березовую стружку, полученную на дисковом стружечном станке с последующим доизмельчением в молотковой мельнице. Влажность древесных частиц (2...3) %, доля наружных слоев 30 % от массы плиты. Связующее готовили на основе карбамидоформальдегидной смолы марки КФ МТ-15. Содержание абс. сух. смолы от массы абс. сух. древесины: в наружных слоях – 14 %, во внутреннем слое – 9 %, концентрация рабочего раствора смолы 55 %. В качестве отвердителя использовали 20 %-й раствор хлорида аммония в количестве 0,6 % (наружный слой) и 2,0 % (внутренний слой) от массы абс. сух. КФС. Горячее прессование ДСП толщиной 16 мм размером 400 × 400 мм проводили на стальных поддонах толщиной 3,0 мм при температуре 220 °С. Давление и удельное время горячего прессования для плит разной плотности представлены в табл. 1. При прессовании плит на лабораторном прессе вспомогательное время составило: время смыкания плит пресса (3...4) с; время подъема давления до максимального (24...28) с; время посадки плит пресса на планки (2...20) с.

Таблица 1 – Режимы горячего прессования ДСП разной плотности

Параметр	Плотность ДСП, кг/м ³					
	500	550	600	650	700	750
Давление, МПа	2,0	2,2	2,4	2,7	3,0	3,4
Удельное время, мин/мм	0,14	0,14	0,16	0,18	0,20	0,22

После горячего прессования плиты выдерживали при комнатных условиях в течение 3 суток, шлифовали вручную шкуркой Р80 и

подвергали испытаниям. Физико-механические свойства ДСП определяли по действующим ГОСТам России. Поверхностное впитывание определяли с использованием двух жидкостей: толуола и воды. Методика определения впитываемости толуола регламентирована европейским стандартом EN 382-1 для MDF [3]. В соответствии с ним на плиту, расположенную под углом 60°, наносят 1 см³ толуола и определяют длину трассы его стекания. Чем длиннее трасса, тем меньше впитываемость.

Поглощение воды поверхностью ДСП проводили по предложенной нами методике [4] на круглых образцах диаметром 35 мм. Торцы образца гидроизолировали с помощью скотча и резиновой прокладки, располагали образец горизонтально, наливали на него 10 см³ дистиллированной воды, через час удаляли остатки воды и измеряли толщину и массу образца. По полученным данным рассчитывали разбухание по толщине, впитываемость и скорость впитывания воды. Расчетные формулы приведены в [4].

Профили плотности ДСП по толщине определяли на приборе DPX300-LTE (лабораторный измеритель плотности) фирмы IMAL (Италия). В приборе устанавливали вертикально образцы размером 50 × 50 мм, через торцы образцов пропускали радиоактивное излучение от перемещающегося с постоянной скоростью источника излучения. Плотность слоя плиты определяли с помощью датчика по потере силы излучения. Точность определения плотности 0,1 кг/м³ на отрезке 0,01 мм. Распределение плотности по толщине плиты определяли как среднее по (2...4) профилограммам.

Физико-механические свойства плит приведены в табл. 2. Они показывают, что с ростом плотности ДСП увеличиваются показатели прочности и разбухания плит по толщине при выдержке их в воде в течение 24 ч. Данные не противоречат известным закономерностям [5].

Таблица 2 – Физико-механические свойства ДСП разной плотности

Показатели	Расчетная плотность ДСП, кг/м ³					
	500	550	600	650	700	750
Фактическая плотность образцов, кг/м ³	507	552	602	646	703	752
Прочность при изгибе, МПа	10,2	12,9	15,4	19,3	22,0	25,1
Прочность при растяжении перпендикулярно пласти, МПа	0,08	0,12	0,14	0,19	0,21	0,24
Прочность при нормальном отрыве наружного слоя, МПа	0,16	0,24	0,25	0,32	0,38	0,42
Разбухание по толщине за 24 ч., %	28,4	29,1	30,8	34,7	43,8	51,5

Показатели поверхностного впитывания жидкостей приведены в табл. 3. Результаты испытаний показывают, что увеличение плотности плит приводит к снижению впитываемости как толуола, так и воды, однако характер изменения показателей различен. В соответствии со снижением впитываемости воды поверхностью плит уменьшается их разбухание по толщине.

Длина трассы толуола, которая характеризует его впитываемость подложкой, увеличивается почти пропорционально росту плотности ДСП. Для воды наиболее значительное уменьшение впитываемости наблюдается при росте плотности от 650 кг/м³ до 750 кг/м³. Так, при увеличении плотности от 550 кг/м³ до 650 кг/м³, то есть на 18,2 %, трасса толуола удлиняется на 50,4 %, а впитываемость воды снижается на 11,7 %. При увеличении плотности от 650 кг/м³ до 750 кг/м³, то есть на 15,4 %, длина трассы толуола увеличивается на 43,1 %, а впитываемость воды снижается на 36,2 %.

Таблица 3 – Впитываемость жидкостей поверхностью ДСП разной плотности

Жидкость	Показатели	Расчетная плотность ДСП, кг/м ³					
		500	550	600	650	700	750
Толуол	Фактическая плотность плит, кг/м ³	505	556	602	654	703	742
	Длина трассы толуола, мм	89	111	143	167	201	239
Вода	Фактическая плотность образцов, кг/м ³	508	548	594	657	695	750
	Разбухание по толщине, %	21,6	19,4	20,2	21,0	17,1	15,7
	Впитываемость, кг/м ²	9,45	9,13	8,78	8,06	6,97	5,14
	Скорость впитывания, г/м ² с	2,63	2,54	2,40	2,28	1,95	1,43

Выше указаны средние плотности плит, однако жидкость контактирует с поверхностью ДСП, где плотность может иметь другие значения. Это связано с тем, что стружечно-клеевая смесь наружных слоев ДСП более пластична по сравнению с внутренним, и при прессовании она способна упрессовываться сильнее внутреннего слоя. Повышенная пластичность материала наружных слоев происходит за счет того, что древесные частицы этих слоев имеют значительно меньшие размеры и увеличенную влажность по сравнению со стружкой внутреннего слоя. В результате, при приложении к сформированному брикету давления наружные слои уплотняются в большей степени, чем внутренний слой. Кроме того, при горячем прессовании наружные слои находятся в зоне более высокой температуры (180...240) °С против (105...120) °С, что также способствует более значительному уплотнению их при приложении давления.

На рисунке показано распределение плотности по толщине испытуемых плит. Наружные слои имеют увеличенную плотность, однако плотность краевых зон у поверхности плит резко снижается до величин значительно ниже средней плотности ДСП (табл. 4).

Разрыхление поверхностей плит происходит в начале

технологического процесса прессования, пока не произошла упрессовка ковра или пакета до заданной толщины. В начальный период (загрузка пакета, смыкание плит пресса, подъем давления, посадка плит пресса на планки) на пакет действует высокая температура от плит пресса, в силу чего поверхностные слои подсыхают, а связующее начинает отверждаться. В результате пластичность массы снижается, и при достижении максимального давления поверхностные слои имеют более рыхлую структуру по сравнению с нижележащими слоями.

При контакте жидкости с древесиной большое значение имеют показатели полярности жидкости: диэлектрическая проницаемость (ϵ) и дипольный момент молекулы (μ). Они различны для используемых жидкостей: при 25 °С ϵ воды 78,3, толуола 2,379; μ воды 1,84 D, толуола 0,36 D [6].

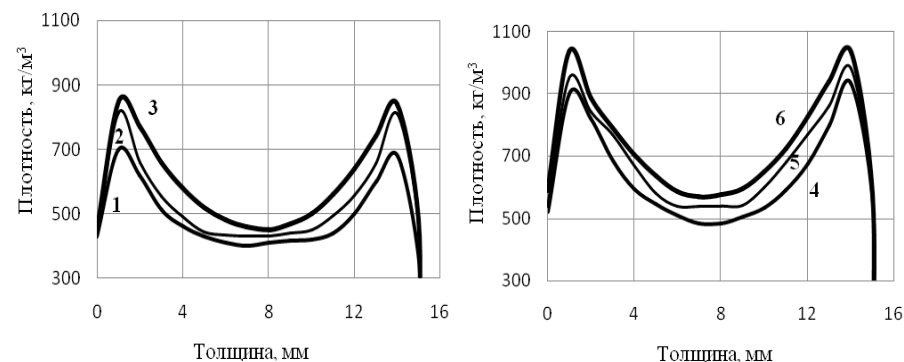


Рисунок. Распределение плотности по толщине ДСП разной интегральной плотности. Интегральная плотность ДСП, кг/м³: 1 – 500; 2 – 550; 3 – 600; 4 – 650; 5 – 700; 6 – 750

Таблица 4 – Средняя плотность и плотность краевых зон ДСП разной плотности

Показатели	Расчетная плотность ДСП, кг/м ³					
	500	550	600	650	700	750
Фактическая плотность плит, кг/м ³	505	556	602	654	703	742

продолжение таблицы 4

Показатели	Расчетная плотность ДСП, кг/м ³					
	500	550	600	650	700	750
Плотность краевой зоны нижней пласти плиты	350	440	460	520	540	580
Плотность краевой зоны верхней пласти плиты	430	460	480	540	560	590
Средняя плотность краевых зон плиты	390	450	470	530	550	595

Чем выше полярность жидкости, тем активнее происходит набухание древесины. Древесина березы набухает в воде на 13,6 %, а в бензоле, у которого $\epsilon = 2,284$, что сравнимо с толуолом, разбухание очень небольшое – 0,7 % [7, с. 612]. Можно предположить, что при контакте поверхности плиты с толуолом толуол впитывается, не оказывая никакого влияния на древесину, а при впитывании воды происходит набухание древесины, сопровождающееся уменьшением диаметра капилляров, что в свою очередь приводит к снижению впитываемости.

Как показали экспериментальные данные, наиболее значительное уменьшение впитываемости воды поверхностью плиты наблюдается при росте средней плотности ДСП от 650 кг/м³ до 750 кг/м³. При средней плотности плиты 650 кг/м³ плотность ее краевых зон составляет 520...540 кг/м³.

Для производства ДСП в качестве сырья используется неделовая древесина и отходы. Основной породой дровяной древесины является осина, доля которой в составе сырья составляет более 50 % практически на всех предприятиях отрасли. Ее плотность при влажности 5 %, что соответствует влажности наружных слоев ДСП, 480 кг/м³ [8]. Другие породы, применяемые в качестве сырья, имеют следующие значения плотности при влажности 5 %: сосна 485 кг/м³, ель 430 кг/м³, береза 615 кг/м³. Если принять, что их доля в составе сырья составляет по 15 %, а осины 55 %, то средняя плотность древесины равна:

$$\rho_{cp} = 0,55 \times 480 + 0,15 \times 485 + 0,15 \times 430 + 0,15 \times 615 = 493 \text{ кг/м}^3 \approx 500 \text{ кг/м}^3.$$

Полученная нами расчетная цифра близка к показателям плотности краевых зон ДСП, когда изменяется характер впитываемости воды. Можно предположить, что при плотности поверхностного слоя ДСП

менее 500 кг/м³ древесные частицы не прилегают плотно друг к другу, а образуют структуру с межстружечными зазорами, которые значительно больше капилляров древесины. В этом случае вода проходит внутрь плиты преимущественно по этим каналам, и скорость впитывания зависит от их размеров.

При плотности поверхностного слоя более 500 кг/м³ древесные частицы плотно прилегают друг к другу, начинается уплотнение самих древесных частиц. Впитывание воды осуществляется преимущественно по капиллярам древесины, которые под влиянием полярной жидкости сужаются и замедляют процесс впитывания.

Повышение средней плотности ДСП для снижения поверхностной впитываемости жидкостей является довольно простым в технологическом отношении приемом. Вместе с тем он влечет за собой удорожание продукции за счет увеличения расхода сырья и материалов, поэтому требует экономического обоснования. Более целесообразным представляется исследование других технологических возможностей без значительного увеличения расхода древесины и смолы на единицу продукции.

Проведенное нами исследование показало, что с увеличением плотности ДСП процесс впитывания жидкостей поверхностью плит замедляется. Характер впитывания толуола и воды различаются. Длина трассы толуола, которая характеризует его впитываемость подложкой, увеличивается почти пропорционально росту плотности ДСП. Для воды наиболее значительное уменьшение впитываемости наблюдается при росте плотности от 650 кг/м³ до 750 кг/м³. Отличия объясняются различными показателями полярности жидкости: диэлектрическая проницаемость (ϵ) при 25 °С воды 78,3, а толуола 2,379.

При средней плотности ДСП 650 кг/м³ плотность поверхностных слоев находится на уровне (520...540) кг/м³, что сравнимо с плотностью древесины 500 кг/м³, из которой изготовлены древесные частицы. В связи с этим впитывание жидкостей поверхностью плит со средней плотностью менее 650 кг/м³ происходит по межстружечным пространствам и капиллярам древесины, а у ДСП с плотностью более 650 кг/м³ – преимущественно по капиллярам древесины. Вода как сильно полярная жидкость при прохождении по капиллярам вызывает разбухание древесины, сопровождающееся сужением капилляров и снижением скорости впитывания.

Таким образом, для эффективного снижения впитываемости жидкостей

необходимо, чтобы плотность поверхностных слоев ДСП была более 500кг/м³.

Литература:

1. Обливин А.Н., Прокофьев Н.С., Воскресенский А.К. и др. Процессы и аппараты производства древесных плит и пластиков: Учеб. пособие для вузов. – М.: Экология, 1991. – 448 с.

2. Химическая энциклопедия: В 5 т.: Т. 2: Даффа – Меди / Под ред. И.Л. Кнунянца и др. – М.: Сов. энцикл., 1990. – 671 с.

3. EN 382-1:1993. Fibreboards – Determination of surface absorption – Part 1: Test method for dry process fibreboards.

4. Васильев В.В., Сейдех Захра Хосейни. Оценка впитываемости жидкости поверхностью древесностружечных плит // Состояние и перспективы развития производства древесных плит / Под ред. В.П. Стрелкова: Сб. докл. 17-й Междунар. науч.-практ. конф., 19-20 марта 2014 г. – Балабаново: ЗАО «ВНИИДРЕВ», 2014 – С. 39–47.

5. Шварцман Г.М., Щедро Д.А. Производство древесностружечных плит. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Лесн. пром-сть, 1987. – 320 с.

6. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник / Под общ. ред. В.А. Рабиновича. – 2-е изд., исправл. и доп. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.

7. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1962. – 711 с.

8. Уголев Б.Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения: Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Лесн. пром-сть, 1986. – 368 с.

УДК 674.815-41

Впитывание жидкостей поверхностью MDF

С.З. Хоссейни, А.В. Толочек, В.В. Васильев
(СПбГЛТУ им. С.М. Кирова)

При отделке древесных плит жидкими лакокрасочными материалами и клеями для закрепления пленочных покрытий сталкиваются с потерей части жидкости в результате впитывания ее подложкой. Определение впитывающей способности поверхности промышленных древесностружечных плит трех партий показало, что показатели их впитывания отличаются в (1,5...2,0) раза [1]. Максимальная скорость впитывания воды поверхностью ДСП наблюдается на 30-й мин контакта жидкости с подложкой и находится на уровне (1,5...3,0) г/м²с.

Исследовали впитывание жидкостей поверхностью промышленных древесноволокнистых плит средней плотности. Для определения впитываемости использовали две жидкости: толуол и воду.

Методика определения впитываемости толуола регламентирована европейским стандартом EN 382-1 для MDF [2]. В соответствии с ним на плиту, расположенную под углом 60 °, наносят 1 см³ толуола и определяют длину трассы его стекания. Чем длиннее трасса, тем меньше впитываемость.

Поглощение воды поверхностью MDF проводили по предложенной нами методике [1] на круглых образцах диаметром 35 мм. Торец образца гидроизолировали с помощью скотча и резиновой прокладки, зажимали их металлическим хомутом. Через заданное время образец плиты освобождали от прокладки и скотча, с помощью фильтровальной бумаги удаляли с увлажненной поверхности MDF капли воды и фиксировали увеличение массы и толщины образца. По полученным данным рассчитывали разбухание по толщине, впитываемость и скорость впитывания воды.

Расчет впитываемости воды поверхностью MDF (В) и скорости впитывания (V_{en}) производили по формулам:

$$B = \frac{M_2 - M_1}{S}, \text{ кг/м}^2 \quad (1)$$

$$V_{en} = \frac{B_2 - B_1}{\Delta\tau}, \text{ г/м}^2\text{с} \quad (2)$$

где M_1 – масса сухого образца, кг;
 M_2 – масса влажного образца, кг;
 S – площадь пласти образца ДСП, м²;
 B_1 и B_2 – впитываемость за время τ_1 и τ_2 , кг/м²;
 $\Delta\tau$ – интервал времени от τ_1 до τ_2 , с.

Профили плотности ДСП по толщине определяли на приборе DPX300-LTE (лабораторный измеритель плотности) фирмы IMAI (Италия). Точность определения плотности 0,1 кг/м³ на отрезке 0,01 мм. Распределение плотности по толщине плиты определяли как среднее по 2 профилограммам.

Физико-механические свойства плит и впитывание толуола их поверхностью приведены в табл. 1. Результаты испытаний показывают, что MDF отвечают требованиям ГОСТ 32274–2013 [3]. Определение впитывающей способности поверхности плит по толуольному методу выявило некоторое преимущество плиты № 2. Длина трассы толуола на поверхности этой плиты на 13,7 % длиннее, чем на плите № 1.

Таблица 1 – Физико-механические свойства двух партий MDF

Показатель	MDF № 1
Толщина, мм	10,1
Плотность, кг/м ³	890
Влажность, %	3,7
Прочность при изгибе, МПа	41,9
Разбухание по толщине за 24 ч, %	10,4
Длина трассы толуола при определении поверхностной впитываемости по EN 382-1, мм	139

На рис. 1–3 приведены результаты испытаний поглощения воды поверхностью плит, где 1 – MDF № 1 толщиной 10,1 мм; 2 – MDF № 2 толщиной 17,9 мм.

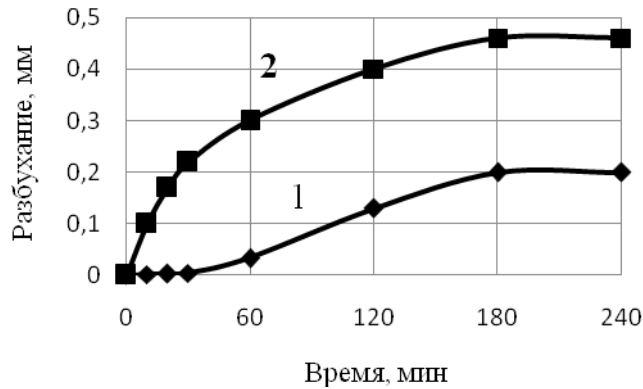


Рис. 1. Разбухание по толщине MDF

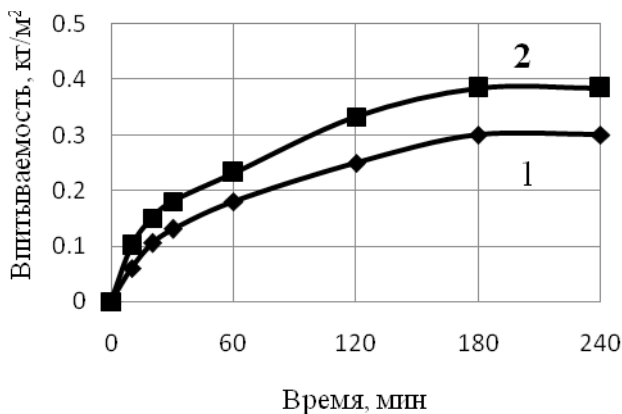


Рис. 2. Впитываемость воды поверхностью MDF

Интенсивное увеличение толщины плит в результате разбухания происходит в первые 3 ч испытаний. В дальнейшем наблюдается небольшой рост толщины, хотя вода, нанесенная на образец, еще не вся впиталась поверхностью. Разделение плит по показателю разбухания происходит уже в первые (10...20) мин испытаний. Минимальное разбухание поверхности в этот период – у MDF № 1, максимальное – у более толстой MDF № 2.

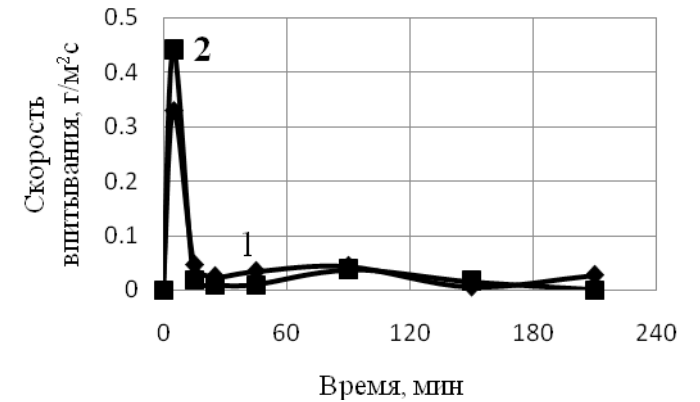


Рис. 3. Скорость впитывания воды поверхностью MDF

Показатель впитываемости воды поверхностью MDF (рис. 2) интенсивно растет также в первые 3 ч испытаний, а затем замедляется и приближается к величине (0,3...0,4) кг/м². Максимальная скорость впитывания наблюдается на 10 мин контакта воды с поверхностью плиты (рис. 3). Максимальная скорость впитывания по партиям плит распределяется аналогично показателю их впитываемости: 0,44 г/(м²с) у MDF № 2 и 0,33 г/(м²с) у MDF № 1.

В табл. 2 приведены значения средних скоростей впитывания воды поверхностью MDF за разные отрезки времени. За 100 % взята величину минимальной скорости впитывания в исследуемом интервале времени.

Таблица 2 – Средние скорости впитывания воды поверхностью MDF двух партий

Диапазон времени, мин	№ MDF	Скорость впитывания	
		г/(м²с)	%
0...10	1	0,330	100
	2	0,440	133
0...20	1	0,189	100
	2	0,230	122
0...30	1	0,134	100
	2	0,156	116
0...60	1	0,109	100
	2	0,120	110

Результаты расчетов показывают, что наиболее значимые различия средних скоростей впитывания наблюдаются при проведении испытаний в первые 10 мин контакта воды с подложкой. Так, если скорость впитывания для партии MDF № 1 взять за 100 %, то скорость впитывания воды MDF № 2 составляет 133 %.

Различия в показателях впитываемости воды объясняются различной плотностью поверхностных слоев плит, которые контактируют с водой. На рис. 4 показано распределение плотности по толщине испытуемых MDF. Наружные слои имеют увеличенную по сравнению с внутренним слоем плотность, однако плотность краевых зон у поверхности плит снижается. Так, плотность поверхностных слоев плиты толщиной 10,1 мм имеет величину 920 кг/м^3 , а аналогичная плотность плиты толщиной 17,9 мм – 850 кг/м^3 . Более рыхлая поверхность MDF № 2 обуславливает более быстрое впитывание воды.

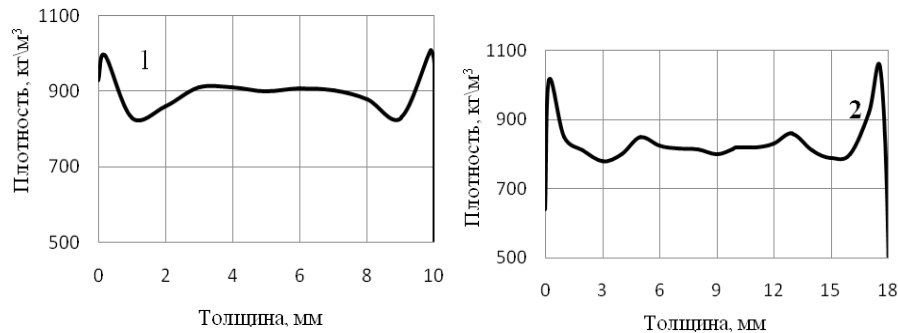


Рис. 4. Распределение плотности по толщине MDF.
Толщина плит, мм: 1 – 10,1; 2 – 17,9

Таким образом, испытание поведения жидкости на поверхности MDF двух партий показало, что толуол и вода по-разному впитываются плитами. При анализе толуольным методом меньшая впитываемость наблюдается у плиты № 2 толщиной 17,9 мм, а при контакте MDF с водой меньшая впитываемость у плиты № 1 толщиной 10,1 мм. Анализ послойной плотности MDF выявил, что плотность краевых поверхностных слоев выше у плиты № 1 – 920 кг/м^3 против 850 кг/м^3 у плиты № 2.

Определение поверхностной впитываемости MDF с помощью воды более соответствует реальным условиям отделки. Его можно проводить параллельно с толуольным тестом по предлагаемой нами методике, определяя увеличение толщины, впитываемость и скорость впитывания воды за 10 мин контакта образца MDF с водой.

Считаем перспективным проведение исследований с целью снижения впитывания жидкости поверхностью древесных плит. Получение положительного результата позволит сократить расход отделочных материалов, что экономически выгодно.

Литература:

1. Васильев В.В., Сейдех Захра Хоссейни. Оценка впитываемости жидкости поверхностью древесностружечных плит // Состояние и перспективы развития производства древесных плит / Под ред. В.П. Стрелкова: Сб. докл. 17-й Междунар. науч.-практ. конф., 19-20 марта 2014 г. – Балабаново: ЗАО «ВНИИДРЕВ», 2014. – С. 39–47.
2. EN 382-1:1993. Fibreboards. Determination of surface absorption. – Part 1: Test method for dry process fibreboards.
3. ГОСТ 32274–2013. Плиты древесные моноструктурные. Технические условия.